

L1 ANSWER 1 OF 4 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 2000-259715 [23] WPINDEX

DNN N2000-193258 DNC C2000-079696

TI Cleaning liquid for use in manufacture of semiconductor device e.g. ULSIC  
contains predetermined amount of hydrogen fluoride, methanol or polyhydric  
alcohol, phenols, ammonium fluoride and surface active agent.

DC L03 U11

PA (MORI-N) MORITA KAGAKU KK; (TEXI) NIPPON TEXAS INSTR KK

CYC 1

PI JP 11340183 A 19991210 (200023)\* 10 H01L021-304 <--

ADT JP 11340183 A JP 1998-164296 19980527

PRAI JP 1998-164296 19980527

IC ICM H01L021-304

ICS H01L021-308; H01L021-3213

/ BINARY DATA / 20050418-12001.TIF

AB JP 11340183 A UPAB: 20000516

NOVELTY - The cleaning liquid contains 20 weight% of hydrogen fluoride,  
methanol, polyhydric alcohol, phenols, ammonium fluoride and surface  
active agent. The dielectric constant of the cleaning liquid is more than  
or equal to 10. The conducting layer that is supported by a semiconductor  
substrate, is patterned using a resist as the mask by dry etching and  
cleaned with the cleaning liquid.

USE - For use in manufacture of semiconductor device e.g. ULSIC.

ADVANTAGE - By cleaning process residual contaminations such as side  
wall polymer are removed. Components of cleaning liquid does not corrode  
the film, thus film thickness is not reduced.

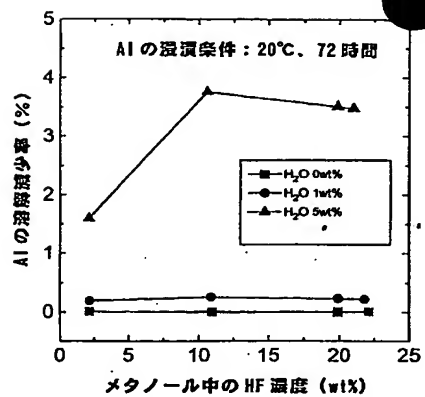
Dwg.1/6

FS CPI EPI

FA AB; GI

MC CPI: L04-C09

EPI: U11-C04D; U11-C06A1A; U11-C07C2



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-340183

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01L 21/304  
21/308  
21/3213

識別記号  
647

F I  
H01L 21/304 647 A  
21/308 G  
21/88 C

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全10頁)

(21) 出願番号 特願平10-164296

(22) 出願日 平成10年(1998)5月27日

(71) 出願人 390024419

森田化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区豊崎3丁目19番3号

(71) 出願人 390020248

日本テキサス・インスツルメンツ株式会社  
東京都新宿区西新宿6丁目24番1号 西新宿三井ビル

(72) 発明者 宮本 光雄

大阪府大阪市淀川区東三国3丁目12番10号  
森田化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤田 邦彦 (外1名)

最終頁に続く

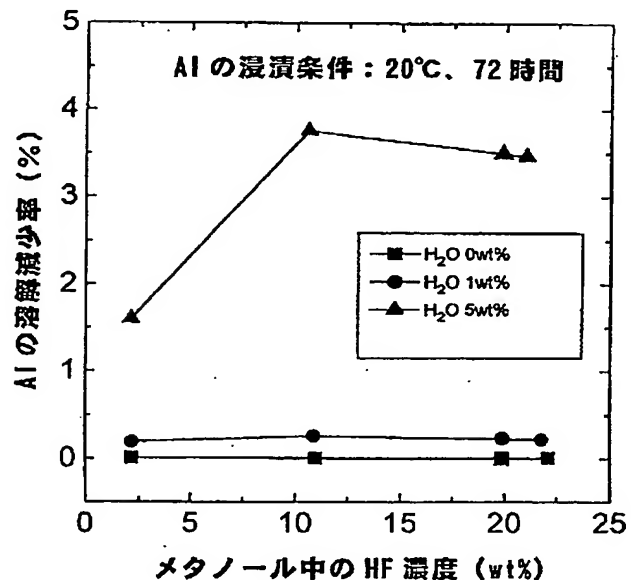
(54) 【発明の名称】 半導体装置用洗浄液およびそれを用いた半導体装置の製造方法

造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 半導体基板の一主面上の導電層もしくは絶縁層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成し、該レジストをマスクにしてドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成する。このパターン周辺部を、20重量%以下のフッ化水素と誘電率10以上を有するメタノールとを含む洗浄液で洗浄する。この洗浄液に、フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 等のフッ素化合物又は/及び界面活性剤を添加しておいてもよい。

【効果】 層間絶縁膜上に形成された金属配線層側壁に堆積するサイドウォールポリマーを完全に除去することができる。この場合において、金属配線層の膜厚損失及び寸法損失は生じない。この洗浄方法は室温において処理可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも、20 重量%以下のフッ化水素と、誘電率 10 以上を有する第 1、第 2、第 3 アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つ以上の有機溶剤とを含むことを特徴とする半導体装置用洗浄液。

【請求項 2】半導体基板の一主面上の導電層もしくは絶縁層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成し、該レジストをマスクにしてドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成した後、請求項 1 記載の半導体装置用洗浄液により洗浄する洗浄工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】請求項 2 記載の洗浄工程の後のリンス工程に、2-プロパノール、または 2-プロパノールと超純水とを使用することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造工程中において、被加工層側壁部に形成される堆積保護膜（以下、サイドウォールポリマーと称す）を除去するために用いられる洗浄液とその洗浄液を用いた半導体装置の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】半導体装置、例えば、超大規模集積回路（ULSI）にあっては、回路素子の形成に当たって要求される加工寸法が 0.5  $\mu\text{m}$  以下という極めて微細で厳しい値になって来ている。

【0003】このような微細なパターンニングにおいて、ウェット（湿式）エッチングを採用した場合には、パターンニングすべき層の表面にレジスト膜を所定形状に形成してエッチングする際等方エッチング特性を示すため、垂直方向のエッチングと同時に水平方向にもエッチングが進行し、いわゆるアンダーカットを生じてしまう。このため、所定寸法を得ることが困難であり、目的とする加工精度を実現できないばかりか、電気的信頼性が低下する恐れもある。

【0004】これに対して、ドライエッチングでは、パターンニングすべき層の垂直方向のエッチング量に比べて水平方向のエッチング量がきわめてわずかであるので、上記のような厳しい加工精度が要求される微細なパターンニングに好適である。

【0005】この現象は、ドライエッチング時に、エッチングの進行に伴い、エッチングに用いるガス成分を始め、マスク材であるレジストを含む被パターンニング層の構成成分からなる生成物が被加工層側壁部に堆積され、サイドウォールポリマーを形成することにより達成される（図 1、図 2 参照）。

【0006】このようなサイドウォールポリマーは耐エ

ッチング性が高いため被加工層側壁部に堆積すると、被加工層に対するエッチング速度は弱まり、被加工層の過剰エッチングが防止される。その結果、サイドウォールポリマーを利用した異方性エッチングが達成され、微細パターンの加工精度が保持されることになる。

【0007】このように、ドライエッチングはサイドウォールポリマーを利用して異方性エッチングを行うことに特徴があるが、エッチング後にはサイドウォールポリマーは不要なものとなり、十二分に除去する必要がある。すなわち、半導体装置製造工程において、層間絶縁膜（例えば、ノンドープ CVD（化学気相堆積）酸化膜）上に導電性材料を用いた配線材料を形成し、レジストをマスクとしてドライエッチングにより所定パターンを加工形成した後は、サイドウォールポリマー除去が必要となる。もし、サイドウォールポリマー除去が不十分な場合には、サイドウォールポリマーに取り込まれたエッチングガス中のラジカルやイオンがエッチング終了後空气中に放置されることにより吸湿した水分と反応し、いわゆる酸を生成する。その結果、金属配線素材の腐食が生じ、抵抗の増加あるいは断線など電気的信頼性に悪影響を及ぼす恐れがある（図 1、図 2 参照）。

【0008】このような現象は、特に配線材料として多用されているアルミニウムやアルミニウムにシリコン及び銅成分を含有する合金において多く発生する。また、設計寸法が 0.5  $\mu\text{m}$  以下の微細領域に入った ULSI のごとき半導体装置では、その製造工程の経過に伴う膜厚損失や寸法損失までも重要な制御要素となりつつあり、従来のサイドウォールポリマー除去技術では追従が難しくなりつつある。

【0009】従来の洗浄方法において、例えば水溶性のサイドウォールポリマー洗浄液（洗浄薬品）を用いた場合、この洗浄液によって例えばアルミニウムやアルミニウムにシリコン及び銅成分を含有する金属配線素材が腐食されることがあり、問題視される場合がある。また、薬液除去のためのリンス工程に超純水を使用した場合にも、これと同様の問題が生じる場合がある。

【0010】また、従来の洗浄方法において、洗浄液としてレジスト剥離専用有機溶剤（酸性有機溶剤、アルカリ性有機溶剤）を用いた場合には、サイドウォールポリマーの除去能力にやや欠ける場合があるが、リンス液に専用の有機溶剤を使用する機会が多いことから、上述したような水溶性の洗浄液に比べれば金属配線素材を腐食することが少ないと考えられている。しかしながら、有機溶剤を用いた洗浄液は可燃性である場合が多く、しかも、高温（100℃前後）で使用する機会がほとんどであるから、処理装置に防爆設備を施さなければならない等、安全対策の面でコスト高となる上、洗浄液の単価も先の水溶性洗浄液に比べて高価である場合が多い。また、高温下で使用するために洗浄液の劣化が生じ、それに伴う弊害も生じる。例えば、洗浄液の組成変化によ

る金属配線素材の腐食等が挙げられる。

【0011】さらに、従来の洗浄方法において、フッ化水素の蒸気を用いたサイドウォールポリマー除去方法も知られているが、使用適性範囲が極めて狭かったり、アルミニウム以外の金属配線素材も腐食させるなど、不安定さが認められることが多い上、単位時間当たりのウエハ処理能力が低いなど、いくつかの問題点を有している。

【0012】以上、幾つかの例を挙げて従来のサイドウォールポリマー除去方法について説明したが、いずれも一長一短があり、最適なサイドウォールポリマー洗浄液を選定するのは難しいのが実状である。しかも、上述した設計寸法  $0.5\mu\text{m}$  以下の半導体装置製造工程では、正確な膜厚損失や寸法損失を知る手掛かりとして、また、半導体装置の信頼性を高める上でもサイドウォールポリマー除去は必要不可欠である。

【0013】以上述べたように、半導体装置製造工程において、層間絶縁膜上に形成された導電層の側壁部に堆積するサイドウォールポリマーを除去するために種々の薬品（洗浄液）が用いられているが、金属配線素材の腐食の発生など多くの課題を有しているのが実状であり、サイドウォールポリマーの除去が容易で、しかも、その際、層間絶縁膜及び導電層を腐食しないような洗浄技術の一日も早い登場が切望されている。

【0014】本発明の目的は、上述した課題を解決し、半導体装置製造工程中、特に、金属配線加工工程において、いずれの形成膜をも腐食することなく、サイドウォールポリマー等の残存汚染物質を除去することが可能で、しかも、室温において処理可能な洗浄方法、特に、室温において処理可能な湿式洗浄方法を提供することにある。また、本発明の洗浄液を用いた場合、洗浄工程後のリンス工程に超純水を直接使用すると、残留した洗浄液中のフッ化水素（HF）が超純水中で  $\text{HF}_2^-$  イオンに解離し、金属配線素材を腐食させる場合がある。従って、本発明の別の目的は、リンス工程に 2-プロパノール、または 2-プロパノールと超純水とを使用することで、リンス時に懸念されていた金属配線素材への腐食を防止できるようにすることにある。

【0015】本発明者等は、上述した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、少なくとも、20重量%以下のフッ化水素と、誘電率10以上を有する第1、第2、第3アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つ以上の有機溶剤とを含む洗浄液を用いれば、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明による洗浄液は、少なくとも、20重量%以下のフッ化水素と、誘電率10以上を有する第1、第2、第3アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つ以上の

有機溶剤とを含むものである。この洗浄液は室温下において処理可能な洗浄薬品である。そして、半導体装置製造工程中、例えば、アルミニウム中に少なくとも銅成分を含有する金属配線素材を通常のフォトリソグラフィーとドライエッチングを用いて加工形成した後において、形成パターン周辺部をこの洗浄液で洗浄すると、配線層の膜厚損失や寸法損失を生じさせることなく配線側壁部に堆積するサイドウォールポリマー等の汚染物質を除去することができる。また、この洗浄液を用いた場合には、上記金属配線素材の防食と洗浄処理を簡便に行うことができる。

【0017】すなわち、半導体基板の一主面上の導電層もしくは絶縁層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成し、該レジストをマスクにしてドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成した後、少なくとも、20重量%以下のフッ化水素と、誘電率10以上を有する第1、第2、第3アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つ以上の有機溶剤とを含む洗浄液で洗浄する。この洗浄によって、配線層の膜厚損失や寸法損失を生じさせることなく上記サイドウォールポリマー等の汚染物質を除去することができる。そして、この洗浄方法は、上記配線素材の防食と洗浄処理を簡便に行うことができる。

【0018】例えば、ドライエッチングにより形成したパターン周辺部に生じたサイドウォールポリマーを除去するために、少なくとも、20重量%以下のフッ化水素と、誘電率10以上を有する第1、第2、第3アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つ以上の有機溶剤とを含む洗浄液を用い、上記パターン周辺部をこの洗浄液で洗浄する。この洗浄によって、配線層の膜厚損失や寸法損失を生じさせることなく上記サイドウォールポリマー等の汚染物質を除去することができる。そして、この洗浄方法は、上記配線素材の防食と洗浄処理を簡便に行うことができる。

【0019】有機溶剤の誘電率を上述したように10以上としたのは、フッ化水素の解離をできるだけ抑制し、上記サイドウォールポリマーの除去性能を維持しながら、導電層に対する反応を充分抑制することを可能ならしめるためである。有機溶剤の誘電率が10未満の場合には、有機溶媒の極性が弱くなり、 $\text{HF}_2^-$  イオンによるサイドウォールポリマーの除去性能が低下するので、好ましくない。

【0020】一方、導電層の溶解減少率は有機溶剤中に含まれる水分濃度とも関係するが、導電層の溶解減少率をきわめて小さくするとともに、絶縁層のエッチング速度を充分抑制できるようにするためには、フッ化水素の含有率を20重量%以内の範囲とするのが好ましい。フッ化水素の含有率がこの範囲内であれば、導電層の溶解減少率をきわめて小さくすることができるとともに、絶縁層のエッチング速度を充分抑制できる。その結果、導

電層を腐食させることなくサイドウォールポリマー等の汚染物質を除去することが可能となる。有機溶剤中に含まれる水分濃度との関係で、フッ化水素の含有率が20重量%を越えても導電層の腐食を少なくすることができる場合があるが、絶縁層のエッチング速度を抑制できなくなる場合が出てくるので、フッ化水素の含有率が20重量%を越えるのは好ましくない。

【0021】導電層の溶解減少率、サイドウォールポリマーの除去性能、絶縁層のエッチング速度についての各状況を総合的に勘案すると、導電層の溶解減少率をきわめて小さくする（すなわち、導電層の腐食をきわめて少なくする）とともに、サイドウォールポリマーの除去性能を維持しながら、絶縁層のエッチング速度を充分抑制できるようにするためには、少なくとも、20重量%（wt%）以下のフッ化水素と、誘電率10以上を有する第1、第2、第3アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つ以上の有機溶剤とを含む洗浄液を用いるのが最も好ましい。

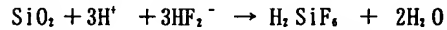
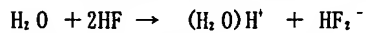
【0022】なお、本発明にいう導電層としては、例えば、タングステンやチタン、もしくはそれらの合金、窒化チタン、または、アルミニウムや銅もしくはそれらの合金からなる金属膜を挙げることができる。そして、この導電層の形態としては、上記各金属素材のうちのいずれかからなる単層の場合と、上記各金属素材のうち一種以上のものを積層状態にした場合の両方が含まれる。また、セルキャパシターとなる多結晶シリコンも本発明の導電層に包含される。一方、本発明にいう絶縁層としては、例えば、ゲート酸化膜や絶縁素材となる熱酸化膜、ノンドープ化学気相堆積（CVD）酸化膜、ボロンフォスシリケートガラス（BPSG）膜、フォスシリケートガラス（PSG）膜、ボロンシリケートガラス（BSG）膜などを挙げることができる。

【0023】また、本発明では、薬液除去のためのリンス工程に、2-プロパノール、または2-プロパノールと超純水とを使用する。2-プロパノール、または2-プロパノールと超純水とをリンス工程に使用すると、リンス時に懸念されていた金属配線素材への腐食を防止することができる。

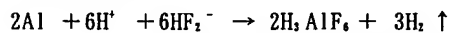
【0024】以下、具体例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。すなわち、半導体装置素子間の配線に用いられるアルミニウム（Al）層とシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>）からなる被加工層を、通常のフォトリソグラフィードライエッチングを用いて所定パターンに加工形成するに当たって、ドライエッチング及びレジスト剥離後において形成パターン周辺部を、フッ化水素とメタノール（誘電率33）との混合液（本発明の洗浄液の1つ）によって洗浄する場合を例に挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0025】フッ化水素（HF）の水溶液は半導体装置の製造工程においてはシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>）のエッチン

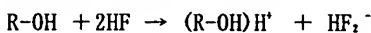
グ液として広く用いられており、フッ化水素（HF）とシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>）との反応に寄与する主なイオン種としてはフッ化水素（HF）の解離により生成された HF<sub>2</sub><sup>-</sup> イオンと考えられている。反応は次式で表される。



【0026】一方、フッ化水素（HF）の水溶液はサイドウォールポリマーの除去性能にも優れており、サイドウォールポリマーの除去は上記の反応と同様に、HF<sub>2</sub><sup>-</sup> イオンによる溶解反応によるものと考えられる。また、フッ化水素（HF）の水溶液は金属配線素材であるアルミニウム（Al）と反応し、サイドウォールポリマーの除去と同時にアルミニウム（Al）を腐食させ、アルミニウム（Al）配線の膜厚損失や寸法損失の原因となる。なお、フッ化水素（HF）とアルミニウム（Al）との反応は次式で表される。



【0027】しかし、水溶液の代わりに、誘電率10以上を有する第1、第2、第3アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類（一般式R-OHで表す）から選ばれた一つ以上の有機溶剤とを含む洗浄液で洗浄すれば、フッ化水素（HF）の解離を抑制することができ、次式に示すように有機溶剤中でフッ化水素（HF）をわずかに解離させ、微量の HF<sub>2</sub><sup>-</sup> イオンを生成することができる。その結果、サイドウォールポリマーの除去性能を維持しながら、アルミニウム（Al）に対する反応を充分抑制することが可能となる。



【0028】図3に、メタノール中のフッ化水素（HF）濃度とアルミニウム（Al）の溶解減少率（%）との関係を示す。アルミニウム（Al）をフッ化水素（HF）含有メタノール中に20℃、72時間浸漬させ、浸漬前後の重量変化より溶解減少率（%）を求めた。有機溶剤中に含まれる水分濃度とも関係するが、フッ化水素（HF）濃度が20重量%（wt%）以内の範囲であれば、アルミニウム（Al）の溶解減少率（%）を極めて小さくできることが分かる。

【0029】また、以下に示す表1からも分かるように、有機溶剤（メタノール）中に含まれる水分濃度が低ければ、フッ化水素（HF）濃度が20重量%（wt%）を越えてもアルミニウム（Al）の腐食は少ない。例えば、メタノール中に含まれる水分濃度が0重量%（wt%）、いわゆる無水メタノールの場合には、HF濃度が20重量%（wt%）を越えても、アルミニウム（Al）を浸食することはない。そして、この場合のサイドウォールポリマー除去状況も良好であることが分かる。しかしながら、この場合には、後述するようにシリコン酸化膜のエッチング速度を抑制できなくなるので、好ましくない。

【0030】一方、有機溶剤（メタノール）中に含まれる水分濃度が3～5重量%（wt%）の範囲内で、フッ化

水素 (HF) 濃度を少なくすればアルミニウム (Al) の溶解減少率 (%) を小さくできる場合がある。例えば、以下の表 1 に示すように、フッ化水素 (HF) 濃度を 0. 1 重量 % (wt %) 程度にした場合には、水分濃度が 5 重量 % (wt %) 程度まで、また、フッ化水素 (HF) 濃度を 1. 0 重量 % (wt %) にした場合には、水分濃度が 3 重量 % (wt %) 程度までの場合である。しかしながら、フッ化水素 (HF) 濃度を極端に少なくすれば、例えば、0. 0 1 重量 % (wt %) 程度にすれば、サイドウォールポリマー除去効果が低下するので、好ましくない。

【 0 0 3 1 】 逆に、有機溶剤 (メタノール) 中に含まれる水分濃度が 5 重量 % (wt %) 以上になると、たとえフッ化水素 (HF) 濃度が 2 0 重量 % (wt %) 以内であっても、アルミニウム (Al) の溶解減少率 (%) がきわめて大きくなる場合が出てくるので、この場合も好ましくない。以上から明らかなように、アルミニウム (Al) の溶解減少率 (%) は有機溶剤中に含まれる水分濃度とも関係するが、この溶解減少率をきわめて小さくするとともに、絶縁層のエッチング速度を充分抑制できるようにするためには、フッ化水素の含有率を 2 0 重量 % (wt %) 以内の範囲とするのが好ましい。そして、ドライエッチングにより形成したパターン周辺部に生じたサイドウォールポリマーを除去するためには、2 0 重量 % (wt %) 以下のフッ化水素 (HF) とメタノール (誘電率 3 3) からなる洗浄液を用いるのが最も好ましいことが分かる。

【 0 0 3 2 】 また、図 4、図 5、図 6 には、メタノール中のフッ化水素 (HF) 濃度と各種シリコン酸化膜 (例えば、TOX : Thermal oxide、LP-TEOS : Low pressure-tetraethylorthosilicate、MTO : Middle temperature oxide、BPSG : Boro-phospho-silicate glass 等) のエッチング速度との関係を示す。水分濃度が 5 重量 % (wt %) 以下であれば、フッ化水素 (HF) 濃度が 2 0 重量 % (wt %) 以内の範囲でシリコン酸化膜のエッチング速度を充分制御できることが分かる。

【 0 0 3 3 】 従って、メタノール中のフッ化水素 (HF) の含有率を 2 0 重量 % (wt %) 以下に制御すれば、金属配線素材であるアルミニウム (Al) を腐食させることなくサイドウォールポリマーの除去が可能となる。これは、誘電率が 8 1 と極めて高い水に比べ誘電率の低いメタノール中では、フッ化水素 (HF) の解離が抑制され、 $\text{HF}_2^-$  イオン量を極めて少なくすることができるため、 $\text{HF}_2^-$  イオン量の低減による反応の抑制効果はシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) との反応に比べてアルミニウム (Al) との反応の方が大きいと考えられる。

【 0 0 3 4 】 アルミニウム (Al) の溶解減少率、サイドウォールポリマーの除去性能、シリコン酸化膜のエッチング速度について、上記各状況を総合的に勘案すると、アルミニウム (Al) の溶解減少率をきわめて小さくするとともに、サイドウォールポリマーの除去性能を維持しながら、シリコン酸化膜のエッチング速度を充分抑制で

きるようにするためには、少なくとも、2 0 重量 % (wt %) 以下のフッ化水素と、誘電率 1 0 以上を有する第 1、第 2、第 3 アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つ以上の有機溶剤とを含む洗浄液を用いるのが最も好ましいことが分かる。

【 0 0 3 5 】 本発明の半導体装置製造工程に用いる洗浄方法において、有機溶剤としては誘電率 1 0 以上を有する第 1、第 2、第 3 アルコール、多価アルコール、もしくはフェノール類から選ばれた一つを適宜選択して使用することができる。また、それらのうち 2 つ以上を適宜混合して使用してもよい。メタノール (誘電率 3 3) 以外の有機溶剤として、以下の (1) ~ (21) に例示するものを挙げることができる。括弧内の数値は誘電率の値を示す。これらはいずれも融点 0 °C 以上、沸点 2 0 0 °C 以下の物性を有し、HF とは反応しない。なお、誘電率が 1 0 未満になると、有機溶剤の極性が弱くなり、 $\text{HF}_2^-$  イオンによるサイドウォールポリマーの除去性能が低下する。

(1) エタノール (2 4)、(2) 1-プロパノール (2 2)、(3) 2-プロパノール (1 8)、(4) 1-ブタノール (1 7)、(5) 2-ブタノール (1 6)、(6) イソブチルアルコール (1 8)、(7) 1-ペンタノール (1 4)、(8) イソペンチルアルコール (1 5)、(9) 1-ヘキサノール (1 3)、(10) 1-オクタノール (1 0)、(11) 2-メトキシエタノール (1 7)、(12) 2-エトキシアルコール (3 0)、(13) ジアセトンアルコール (1 8)、(14) 2-クロロエタノール (2 6)、(15) アリルアルコール (2 2)、(16) 2-メチルシクロヘキサノール (1 3)、(17) 3-メチルシクロヘキサノール (1 2)、(18) 4-メチルシクロヘキサノール (1 3)、(19) 1, 2-エタンジオール (3 9)、(20) 1, 2-プロパンジオール (3 2)、(21) 1, 3-プロパンジオール (3 5)、これらはいずれも上記の条件を満足する有機溶剤である。上記の条件を満足するものであれば、以上のような有機溶剤以外のもの、例えば 2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールでもよいことは勿論である。

【 0 0 3 6 】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を図面に基いて詳細に説明する。以下に示す例は、いずれも、例えば、ダイナミック RAM を組み込んだ超大規模集積回路 (ULSI) のような半導体装置の製造工程に、本発明の洗浄液及び本発明における洗浄方法を適用したものである。図 1 は、ULSI の金属配線構造の一例を示す概略図で、層間絶縁膜上に金属配線層を形成して半導体装置を製造する方法を主要工程順に示す。また、図 2 は、ULSI の金属配線構造の別の例を示す概略図で、図 1 の場合と同様に層間絶縁膜上に金属配線層を形成して半導体装置を製造する方法を主要工程順に示す。

【0037】まず、図1(a)の状態は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5上に金属配線層となるチタン4、窒化チタン3、タングステン2、アルミニウム－銅合金1を順に堆積させた断面構造を示す。図1(b)は、アルミニウム－銅合金1上に、金属配線加工を行うためのフォトレジストを塗布し、通常のフォトリソグラフィ技術を用いて前記フォトレジストを所定パターンに形成した断面構造を示す。図1(c)は、アルミニウム－銅合金1上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除いた金属配線加工直後の断面構造を示す。この時点で、既にサイドウォールポリマー7は生成している。図1(d)は、マスクになっていたフォトレジストをアッシングにより除去し、さらに、100℃に加熱したレジスト剥離用のアミン系有機溶剤で洗浄を行った後の金属配線層の断面構造を示す。これらのレジスト剥離用の有機溶剤による洗浄では、金属配線層側壁部に残存したサイドウォールポリマー7は除去されていない。図1(e)は、本発明における洗浄方法をサイドウォールポリマーの除去に適用した後の金属配線層の断面構造を示す。処理方法としては、ドライエッチング及びアッシングが終了した後、フッ化水素（HF）とメタノール（誘電率3.3）との混合液（本発明の洗浄液の1つ）によってその部分を洗浄した。その結果、各形成膜の腐食は認められない上、サイドウォールポリマーを完全に除去でき、指定寸法通りの金属配線層が得られた。その良好な状態の断面構造が図1(e)に示されている。なお、必要に応じてその後、100℃に加熱したレジスト剥離用のアミン系有機溶剤による洗浄を施しても、何等問題は認められなかった。

【0038】表1には、図1(d)の状態においてフッ化

水素（HF）とメタノール（誘電率3.3）との混合液で洗浄した後、走査電子顕微鏡（SEM）によりアルミニウムの腐食状況とサイドウォールポリマーの除去状況を観察した結果を示す。メタノール中の水分濃度が増加すると、アルミニウム（Al）の腐食が進行するが、水分濃度が0重量%（wt%）、いわゆる無水メタノール中ではHF濃度が22重量%（wt%）でもアルミニウム（Al）を浸食することなくサイドウォールポリマーを除去できることが分かる。しかしながら、この場合には、シリコン酸化膜のエッチング速度を抑制できなくなるので、好ましくない。

【0039】一方、メタノール中の水分濃度が3～5重量%（wt%）の範囲内で、フッ化水素（HF）濃度を少なくすればアルミニウム（Al）を浸食することなくサイドウォールポリマーを除去できる場合がある。表1において、フッ化水素（HF）濃度を0.1重量%（wt%）程度にした場合には、水分濃度が5重量%（wt%）程度まで、また、フッ化水素（HF）濃度を1.0重量%（wt%）程度にした場合には、水分濃度が3重量%（wt%）程度までの場合がそれに該当する。しかしながら、フッ化水素（HF）濃度を極端に少なくすれば、例えば、0.01重量%（wt%）程度まで少なくすれば、サイドウォールポリマー除去効果が低下するので、好ましくない。逆に、メタノール中の水分濃度が5重量%（wt%）以上になると、たとえフッ化水素（HF）濃度が20重量%（wt%）以内であっても、アルミニウム（Al）の溶解減少率（%）がきわめて大きくなる場合が出てくるので、この場合も好ましくない。

【0040】

【表1】



フッ化水素含有 メタノール中の HF濃度 (wt%)	水分濃度 (wt%)	アルミニウム (Al) の腐食状況	サイドウォールポリマー の除去状況	
0. 1	0	無	良	好
0. 1	1	無	良	好
0. 1	2	無	良	好
0. 1	3	無	良	好
0. 1	5	無	良	好
1. 0	0	無	良	好
1. 0	1	無	良	好
1. 0	2	無	良	好
1. 0	3	無	良	好
1. 0	5	有	良	好
2. 0	0	無	良	好
2. 0	1	無	良	好
2. 0	2	無	良	好
2. 0	3	無	良	好
2. 0	5	有	良	好
1 1. 0	0	無	良	好
1 1. 0	1	無	良	好
1 1. 0	2	無	良	好
1 1. 0	3	有	良	好
1 1. 0	5	有	良	好
2 0. 0	0	無	良	好
2 0. 0	1	無	良	好
2 0. 0	2	無	良	好
2 0. 0	3	有	良	好
2 0. 0	5	有	良	好
2 2. 0	0	無	良	好
2 2. 0	1	無	良	好
2 2. 0	2	有	良	好
2 2. 0	3	有	良	好
2 2. 0	5	有	良	好

【0041】次に、図2(a)の状態は、層間絶縁膜（ノンドープCVD酸化膜）5上に金属配線層となるチタン4、窒化チタン3、タングステン2を順に堆積させた断面構造を示す。図2(b)は、タングステン2上に、金属配線加工を行うためのフォトリソグラーフ技術を用いて前記フォトリソグラーフ技術を所定パターンに形成した断面構造を示す。図2(c)は、タングステン2上のレジストマスク6に覆われていない領域をドライエッチングにより取り除いた金属配線加工直後の断面構造を示す。この時点で、既にサイドウォールポリマー7は生成している。図2(d)は、マスクになっていたフォトリソグラーフをアッシングにより除去し、さらに、100℃に加熱したレジスト剥離用のアミン系有機溶剤で洗浄を行った後の金属配線層の断面構造を示す。これらのレジスト剥離用の有機溶剤による洗浄では、金属配線層側壁部に残存したサイドウォールポリマー7は除去されていない。図2(e)は、本発明における洗浄方法をサイドウォールポリマーの除去に適用した後の金属配線層の断面構造を示す。処理方法としては、ドライエッチング及びアッシングが終了した後、フッ化

水素（HF）とメタノール（誘電率33）との混合液（本発明の洗浄液の1つ）によってその部分を洗浄した。その結果、各形成膜の腐食は認められない上、サイドウォールポリマーを完全に除去でき、指定寸法通りの金属配線層が得られた。その良好な状態の断面構造が図1(e)に示されている。なお、必要に応じてその後、100℃に加熱したレジスト剥離用のアミン系有機溶剤による洗浄を施しても、何等問題は認められなかった。

【0042】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明はその技術思想を逸脱しない範囲内で種々の変更が可能である。すなわち、本発明の洗浄液を使用することが可能な工程としては、金属配線工程以外のサイドウォールポリマー除去工程にも適用可能である。例えば、ドライエッチング後のビアホール内の洗浄に本発明の洗浄液を使用すると最も効果的であると考えられる。また、これ以外にも、例えば、ドライエッチング後のコンタクトホール内の洗浄、多結晶シリコン配線周辺の洗浄、酸化膜パターン周辺の洗浄等にも適用可能である。また、フッ化水素を含有していることから、酸化膜除去性能も期待できる。例えば、自然酸化膜除去

が要求されるゲート酸化膜成長工程の前洗浄、及び各種ホールパターン底部の自然酸化膜除去のための洗浄にも適している。本発明の洗浄液に、フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 等のフッ素化合物又は／及び界面活性剤を添加しておいてもよい。また、本発明の洗浄液を使用する際に、フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) 等のフッ素化合物又は／及び界面活性剤を添加してもよい。これらの場合にも、本発明における洗浄効果が低下することはない。一方、本発明における洗浄方法では、リンス工程に 2-プロパノール、または 2-プロパノールと超純水とを使用する。このいずれかを使用することによって、精密洗浄を行う場合に使用されている 2-プロパノール蒸気乾燥装置を使用することが可能となる。

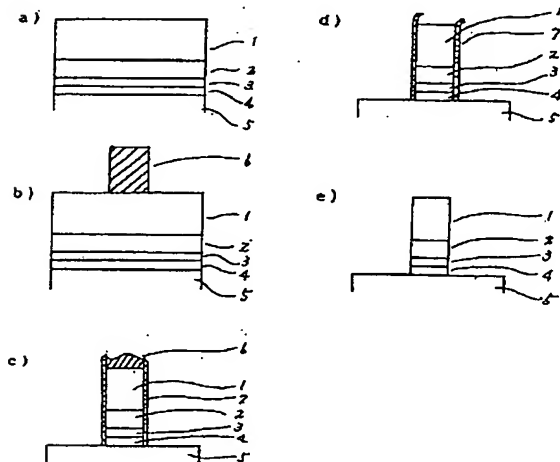
#### 【0043】

【発明の効果】請求項 1 記載の洗浄液を用いた場合には、半導体装置製造工程中、特に、金属配線加工工程において、いずれの形成膜をも腐食させることなく、サイドウォールポリマー等の残存汚染物質を除去することができる効果がある。また、この洗浄液を用いた場合には、上記金属配線素材の防食と洗浄処理を簡便に行うことのできる効果がある。

【0044】請求項 2 記載の製造方法によれば、配線層の膜厚損失や寸法損失を生じさせることなくサイドウォールポリマーを除去することができる効果がある。そして、この洗浄方法は配線素材の防食と洗浄処理を簡便に行うことができるのみならず、室温において処理可能なものである。

【0045】請求項 3 記載の製造方法によれば、リンス時に懸念されていた金属配線素材への腐食を防止するこ

【図 1】



とができる効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】半導体装置製造工程における金属配線構造の一例を示す概略図で、層間絶縁膜上に金属配線層を形成して半導体装置を製造する方法を主要工程順に示す。

【図 2】半導体装置製造工程における金属配線構造の別の例を示す概略図で、図 1 の場合と同様に層間絶縁膜上に金属配線層を形成して半導体装置を製造する方法を主要工程順に示す。

【図 3】フッ化水素・メタノール混合液中のフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) 濃度とアルミニウム ( $\text{Al}$ ) の溶解減少率との関係を示すグラフである。

【図 4】メタノール中の水分濃度が 0 重量% ( $\text{wt}\%$ ) の場合における、フッ化水素とメタノール (誘電率 3.3) との混合液中のフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) 濃度と各種シリコン酸化膜のエッチング速度との関係を示すグラフである。

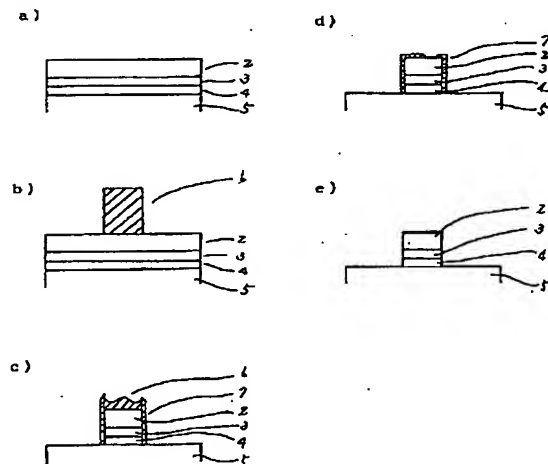
【図 5】メタノール中の水分濃度が 1 重量% ( $\text{wt}\%$ ) の場合における、フッ化水素とメタノール (誘電率 3.3) との混合液中のフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) 濃度と各種シリコン酸化膜のエッチング速度との関係を示すグラフである。

【図 6】メタノール中の水分濃度が 5 重量% ( $\text{wt}\%$ ) の場合における、フッ化水素とメタノール (誘電率 3.3) との混合液中のフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) 濃度と各種シリコン酸化膜のエッチング速度との関係を示すグラフである。

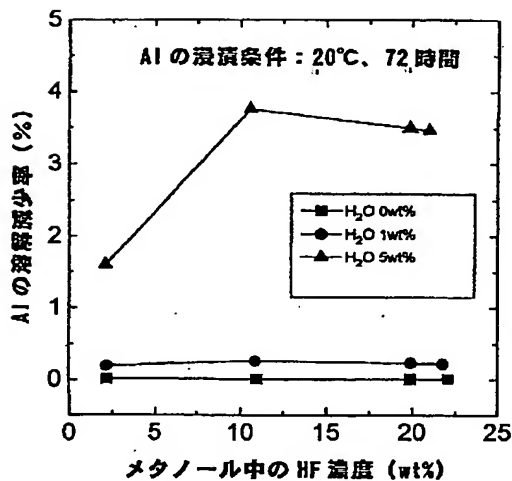
#### 【符号の説明】

1—アルミニウム—銅合金膜、2—タングステン膜、3—窒化チタン膜、4—チタン膜、5—層間絶縁膜 (ノンドーパ CVD 酸化膜)、6—レジストマスク、7—サイドウォールポリマー。

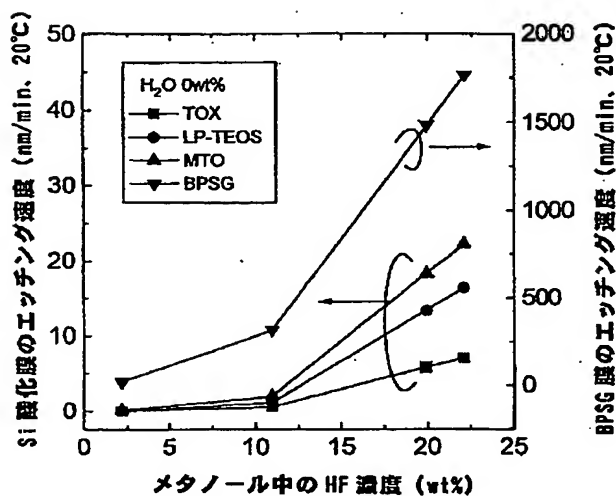
【図 2】



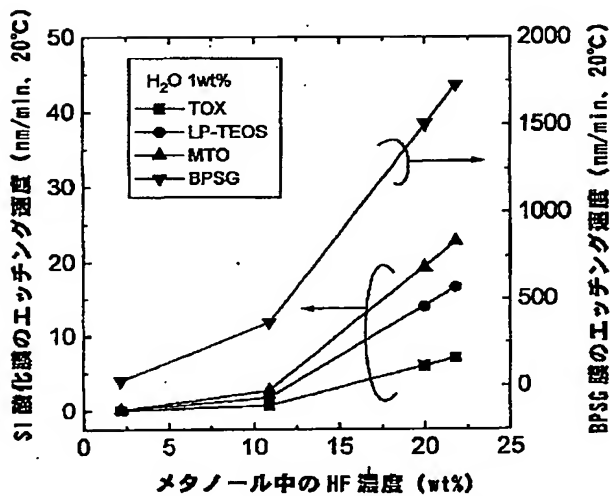
【図 3】



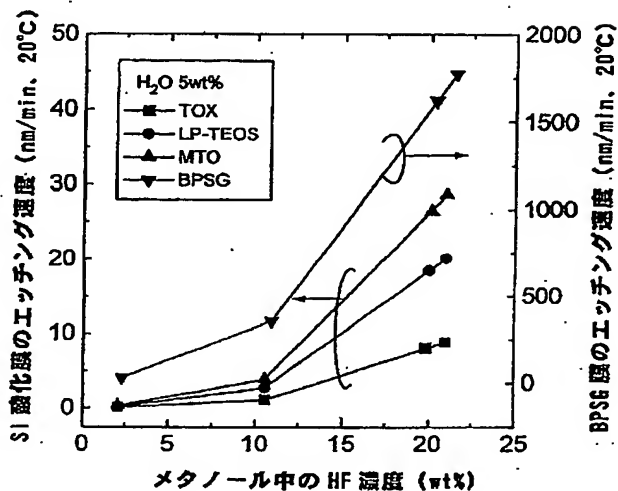
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 長田 利哲  
大阪府大阪市淀川区東三国3丁目12番10号  
森田化学工業株式会社内

(72)発明者 石田 彰一  
大阪府大阪市淀川区東三国3丁目12番10号  
森田化学工業株式会社内

(72)発明者 坂本 等  
大阪府大阪市淀川区東三国3丁目12番10号  
森田化学工業株式会社内

(72)発明者 立野 稔夫  
大阪府大阪市淀川区東三国3丁目12番10号  
森田化学工業株式会社内

(72)発明者 後藤 日出人  
茨城県稲敷郡美浦村木原2355番地 日本テ  
キサス・ インストルメンツ株式会社内

(72)発明者 青柳 聡  
茨城県稲敷郡美浦村木原2355番地 日本テ  
キサス・ インストルメンツ株式会社内